

Requested Patent: WO0155489A2
Title: PROTECTIVE AND/OR DIFFUSION BARRIER LAYER ;
Abstracted Patent: US2003148139 ;
Publication Date: 2003-08-07 ;
Inventor(s): MOSER EVA MARIA [CH] ;
Applicant(s) :
Application Number: US20020182276 20021126 ;
Priority Number(s): CH20000000158 20000127 ;
IPC Classification: B32B15/08 ;
Equivalents: AU2660701, DE50102589D, EP1251975 ;

ABSTRACT:

The invention relates to a chemical, mechanical and/or optical protective and/or diffusion barrier layer (16) disposed on a metal or plastic substrate (14). Said layer consists of an organic layer matrix (10) with metal-containing particles (12) dispersed therein said metal-containing organic layer (16) being plasma-polymerized starting from at least one hydrocarbon which can be substituted and one metal-containing component. The protective and/or diffusion barrier layer (16) is used in a thickness (d) in the submicron range and contains metal particles (12) finely dispersed therein, that have a grain size that lies below 50% of the layer thickness (d). The organic layer matrix (10) is deposited by plasma polymerization from a process gas that comprises at least one hydrocarbon that can also be substituted and one metal-containing component and/or an inorganic gas in a reactor that can be evacuated. During the progression of the process organic monomers having different polarities and/or metal-containing components having different concentrations can be introduced into the reactor. The protective and/or diffusion barrier layer, (16) is for example used as anticorrosive layer of metal substrates (14) or as a flexible diffusion barrier with an adjustable electroconductivity for plastic packagings. The inventive method is inter alia used for providing fibers, whiskers and rods with an electroconductive coating.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. August 2001 (02.08.2001)

PCT

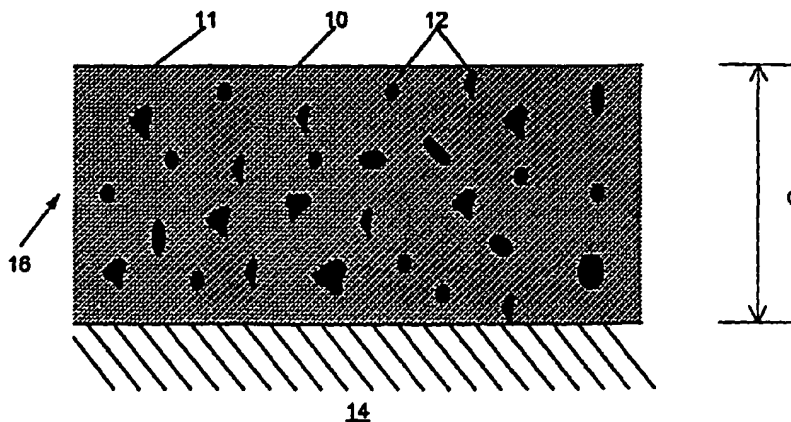
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/55489 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: D02G (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MOSER, Eva, Maria
[CH/CH]; Gütschstrasse 32, CH-8122 Binz (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH01/00059 (74) Anwalt: BREITER, Heinz; Patentanwälte Breiter +
Wiedmer AG, Seuzachstrasse 2, Postfach 366, CH-8413
Neftenbach (CH).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Januar 2001 (26.01.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AT (Gebrauchsmuster), AU (petty patent), AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (Ge-
brauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DK (Ge-
brauchsmuster), DM, DZ, EE, EE (Gebrauchsmuster), ES,
FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Ge-
brauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 158/00 27. Januar 2000 (27.01.2000) CH
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): EMPA Eidgenössische Materi-
alprüfungs- und Forschungsanstalt
[CH/CH]; Lerchenfeldstrasse 5, CH-9014 St. Gallen (CH).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROTECTIVE AND/OR DIFFUSION BARRIER LAYER

(54) Bezeichnung: SCHUTZ- UND/ODER DIFFUSIONSPERRSCHICHT



(57) Abstract: The invention relates to a chemical, mechanical and/or optical protective and/or diffusion barrier layer (16) disposed on a metal or plastic substrate (14). Said layer consists of an organic layer matrix (10) with metal-containing particles (12) dispersed therein said metal-containing organic layer (16) being plasma-polymerized starting from at least one hydrocarbon which can be substituted and one metal-containing component. The protective and/or diffusion barrier layer (16) is used in a thickness (d) in the submicron range and contains metal particles (12) finely dispersed therein, that have a grain size that lies below 50 % of the layer thickness (d). The organic layer matrix (10) is deposited by plasma polymerization from a process gas that comprises at least one hydrocarbon that can also be substituted and one metal-containing component and/or an inorganic gas in a reactor that can be evacuated. During the progression of the process organic monomers having different polarities and/or metal-containing components having different concentrations can be introduced into the reactor. The protective and/or diffusion barrier layer (16) is for example used as anticorrosive layer of metal substrates (14) or as a flexible diffusion barrier with an adjustable electroconductivity for plastic packagings. The inventive method is inter alia used for providing fibers, whiskers and rods with an electroconductive coating.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/55489 A2

Best Available Copy



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Eine chemische, mechanische und/oder optische Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) auf einem Metall- oder Kunststoffsubstrat (14), welche Schicht aus einer organischen Schichtmatrix (10) mit dispergierten metallhaltigen Partikeln (12) besteht, wobei die metallhaltige organische Schicht (16) ausgehend von wenigstens einem, auch substituierten Kohlenwasserstoff und einer metallhaltigen Komponente plasmapolymerisiert ist. Die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) liegt in submikroner Dicke (d) mit feindispers inkorporierten metallpartikeln (12) einer unterhalb 50 % der Schichtdicke (d) liegenden Korngrösse vor. Die organische Schichtmatrix (10) wird durch Plasmapolymersation aus einem Prozessgas mit wenigstens einem, auch substituierten Kohlenwasserstoff, einer metallhaltigen Komponente und/oder einem anorganischen Gas in einem evakuierbaren Reaktor abgeschieden. Während des Reaktionsablaufs können organische Monomere mit unterschiedlicher Polarität und/oder metallhaltige Komponenten in unterschiedlicher Konzentration in den Reaktor eingeleitet werden. Die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) wird beispielsweise als Korrosionsschutzschicht von metallischen Substraten (14) oder als flexible Diffusionsbarriere mit einstellbarer elektrischer Leitfähigkeit für Kunststoffverpackungen verwendet. Das Verfahren wird u.a. zur elektrisch leitenden Beschichtung von Fasern, Whiskers und Drähten angewendet.

Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf eine chemische, mechanische und/oder optische Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht auf einem Metall- oder Kunststoffsubstrat, welche Schicht aus einer organischen Schichtmatrix mit dispergierten metallhaltigen Partikeln besteht, wobei diese Schicht ausgehend von wenigstens einem, auch substituierten Kohlenwasserstoff und einer metallhaltigen
- 10 Komponente plasmapolymersiert ist. Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Auftragen der Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht, wobei die organische Schichtmatrix durch Plasmapolymersation aus einem Prozessgas mit wenigstens einem, auch substituierten Kohlenwasserstoff, einer metallhaltigen Komponente und/oder einem anorganischen Gas abgeschieden wird. Schliesslich zeigt die Erfindung Verwendungen der Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht und Anwendungen des Verfahrens auf.
- 15

- Plasmapolymersationsschichten, wie sie für die organische Schichtmatrix der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, haben den Vorteil, dass sie sich
- 20 durch eine gezielte Prozessführung in ihren Eigenschaften verändern und auf zahlreiche Anforderungen einstellen lassen. Plasmapolymersationsschichten können weiter einen hohen Vernetzungsgrad, eine grosse Dichte und eine hinreichende Härte haben. Dank der in der Regel amorphen Schichtstruktur sind sie chemisch und mechanisch stark belastbar, weitgehend mikroporenfrei und
- 25 haben eine glatte Schichtoberfläche. Dennoch zeichnen sich Plasmapolymersationsschichten bei entsprechender Prozessführung selbst auf reaktionsträgen Oberflächen durch eine gute Haftfestigkeit aus.

- Eine gezielte Prozessführung lässt sich bei Verwendung von Niederdruckplasmen im wesentlichen durch die folgenden Prozessparameter erreichen: Entladungsart, Monomerauswahl, Monomerflussrate, Beschichtungsdauer, Anre-
- 30

gungsleistung des Plasmas, Prozessdruck, Substratabstand und angelegtes Bias-Potential.

Ein Plasma, im vorliegenden Fall wie erwähnt ein Niederdruckplasma, wird beispielsweise durch Magnetron-Sputter-, Hochfrequenz- oder Mikrowellen-Entladungsprozesse erzeugt. Die auch substituierten Kohlenwasserstoffmonomere treten durch eine Einlassdüse in einen evakuierbaren Plasmareaktor ein. Dort werden durch energiereiche Elektronen komplexe Reaktionen eingeleitet, welche je nach Prozessführung zu homogenen amorphen oder kristallinen, sowie elastischen oder starren Schichten führen können.

Aus der WO 96/28587 ist eine Plasmakammer zur Polymerisation, aus der WO 99/39842 ein Verfahren zum Beschichten von Substraten mit einer polaren Beschichtung mittels Plasmapolymerisation und aus der WO 99/50472 eine auf einem Substrat abgeschiedene organische Diffusionssperrschicht mit einem apolaren Grundgerüst und hoher Sperrwirkung gegenüber leichtflüchtigen Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten bekannt. Für alle an sich bekannte Details wird ausdrücklich auf diese Publikationen verwiesen. Je nach den im Prozessgas zugeführten Monomeren können hydrophobe apolare Schichten oder hydrophile polare Schichten abgeschieden werden.

Es sind zahlreiche Publikationen bekannt, welche Schutz- und/oder Diffusionssperrschichten aus einer amorphen Kunststoffmatrix, in der Regel eine Kohlenwasserstoffschicht, mit dispergierten Metallpartikeln beschreiben. So wird beispielsweise von A.M. Wróbel, G. Czeremuskin, H. Szymanowski, H. Shur, J.E. Klemberg-Sapieha, M.R. Wertheimer im Journal of Chemical Vapor Deposition, 1,1992,42, die chemische Abscheidung aus der Gasphase von Eisenpartikeln enthaltenden Kohlenwasserstoffschichten mittels eines Plasmas beschrieben. Weiter ist von E. Feurer und H. Suhr aus Appl. Phys. A 44, 171- 175 (1987), eine entsprechende Abscheidung von Gold enthaltenden Schichten bekannt.

Die metallhaltigen amorphen Kohlenwasserstoffschichten, welche zweckmässig 1 bis 3,5 μm dick sind, zeigen im Vergleich zu metallfreien amorphen Kohlenwasserstoffschichten eine bessere Adhäsion, einen besseren Verschleiss-
5 schutz, eine gute optische Durchlässigkeit und ausgezeichnete tribologische Eigenschaften. Durch die Inkorporation von elektroaktiven Zentren sind die Schichten insgesamt elektrisch leitfähig, wobei die elektrische Leitfähigkeit mit dem Metallgehalt, der Metallpartikelgrösse und deren Verteilung korreliert.

10 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht und ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, welche hinsichtlich der Sperwirkung und der Elastizität der Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht optimiert sind. Weiter sollen die Vorteile der Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht in optimalen Verwendungen genutzt
15 werden.

In bezug auf die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht wird die Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht in submikroner Dicke d mit feindispers inkorporierten metallhaltigen
20 Partikeln einer unterhalb 50% der Schichtdicke d liegenden Korngrösse vorliegt. Spezielle und weiterführende Ausführungsformen sind Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen.

Die Schichtdicke d der in der Regel amorphen Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht liegt bevorzugt im Bereich von 10 bis 500 nm, insbesondere 20
25 bis 300 nm.

Die metallhaltigen Partikel haben vorzugsweise eine Grösse von 1 bis 250 nm, insbesondere 10 bis 150 nm, deren Korngrösse liegt zweckmässig unterhalb
30 20%, insbesondere unterhalb 10% der Schichtdicke d der Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht. Die metallhaltigen Partikel sind als einzelne Körner

- oder als ein Konglomerat von mehreren Körnern - sogenannte Clusters - ausgebildet, welche jedoch in ihrer gesamten Korngrösse stets im Nanometerbereich, d.h. deutlich unterhalb 1 μm , bleiben. Bei den Metallen handelt es sich beispielsweise um Ti, Ta, W, Fe, Zn, Sn, Nb, Au, Pd, Ag, Al und/oder Cu. Die
- 5 metallhaltigen Partikel können als reine Metalle, Legierungen, aber auch als Metallkarbide oder -oxide vorliegen. Als Beispiele von karbidbildenden Metallen seien Ta, W, Ti und Nb, von oxidbildenden Metallen Fe, Zn und Ag genannt. Eingebracht werden ausschliesslich Metallpartikel, die Karbid- und/oder Oxidpartikel werden an Ort und Stelle gebildet.
- 10
- Die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht hat insgesamt einen Metallgehalt von vorzugsweise 0,1 bis 65 at%, insbesondere von 1 bis 40 at%, entsprechend der zu erreichenden optimalen elektrischen Leitfähigkeit. Diese ist jedoch nicht das einzige Beurteilungskriterium, beispielsweise ist die beste Kombination eines tiefen Reibungskoeffizienten mit den optimalen mechanischen
- 15 Eigenschaften mit zu berücksichtigen. Diese können bei einem einstellbaren Metallanteil in der Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht erreicht werden, wobei zu beachten ist, dass diese Werte auch von den Parametern Material, Partikelgrösse und deren Verteilung abhängig sind. So bewirkt beispielsweise
- 20 die Inkorporation von Ti-Partikeln in die Kunststoffmatrix eine bessere Adhäsion auf Stahl als die Inkorporation von W-Partikeln.
- Bei nichtkarbidbildenden Metallen, wie z.B. Au, Ag, Cu, Pd und Pt, wird reines Metall, allenfalls unter Oxidbildung, in die organische Schichtmatrix eingebaut,
- 25 in der Regel in eine Kohlenwasserstoffmatrix. Im Falle von Nb wird bis zu einem Metallgehalt von 50 at% ein Gemisch aus karbidisch und polymerartig gebundenem Kohlenstoff beobachtet, oberhalb 50 at% Nb ist nur noch karbidisch gebundener Kohlenstoff vorhanden.
- 30 Die feindispers in der isolierenden organischen Schichtmatrix verteilten submikronen Metallpartikel bzw. Metall-, Metallcarbid- oder Metalloxidcluster bilden

oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes ein die Matrix durchsetzendes Netzwerk (percolative network), was die elektrische Leitfähigkeit sprunghaft erhöhen kann. Für Gold liegt dieser Schwellenwert z.B. oberhalb 25,4 at%.

- 5 Für einen kathodischen Korrosionsschutz sind Metallpartikel, welche unedler sind als das im Substrat vorliegende Metall, in die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht integriert. Dergleichen sind für einen anodischen Korrosionsschutz edlere Metallpartikel als das Metall des Substrats in die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht integriert.
- 10 Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist die Konzentration der metallhaltigen Komponenten mit zunehmender Dicke der Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht niedriger, insbesondere mit kontinuierlicher Abnahme der Metallpartikel in Richtung der Oberfläche. Nach einer weiteren Ausführungsform kann die Konzentration der Metallpartikel jedoch in der gleichen
- 15 Richtung auch mit einem entsprechenden Konzentrationsgradienten zunehmen.
- Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht über die Dicke der Schutz- und Diffusionssperrschicht ein Polaritätsgradient, vorzugsweise ein
- 20 kontinuierlicher.
- Die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht kann Partikel aus zwei oder mehr verschiedenen Metallen enthalten, welche als reine Metall-, Legierungs-, Metallkarbid- oder Metalloxidpartikel ausgebildet sind.
- 25
- In bezug auf das Verfahren zum Auftragen einer erfindungsgemässen Schutz- und Diffusionssperrschicht wird die Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass während des Reaktionsablaufs organische Monomere und unterschiedliche metallhaltige Komponenten in gleicher oder unterschiedlicher Konzentration in den Reaktor eingeleitet werden. Spezielle und weiterführende Ausführungsformen sind in den beigefügten Zeichnungen dargestellt.
- 30

rungsformen des Verfahrens sind Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen.

Die Reaktionsgase werden zweckmässig mit einem Trägergas, in aller Regel
5 ein Edelgas und/oder Wasserstoff, eingeleitet, insbesondere mit Helium, Neon und/oder Argon als Edelgas.

Im einfachsten Fall sind die metallhaltigen bzw. metallischen Partikel gleichmässig über die ganze Dicke der erfindungsgemässen Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht dispergiert. Dies wird durch gleichmässige Zudosierung der metallischen Komponente während des ganzen Verfahrens erreicht. Nach dem
10 erfindungsgemässen Verfahren kann diese Dosierung nach Bedarf unterschiedlich vorgegeben werden, beispielsweise kontinuierlich zunehmend oder abnehmend. Bei zunehmender Erhöhung oder Erniedrigung der Zudosierung der metallhaltigen Komponente im Reaktionsgas steigt oder sinkt der Metallanteil in der organischen Schichtmatrix entsprechend. Dadurch können die Eigenschaften, insbesondere der elektrischen Leitfähigkeit, gezielt beeinflusst werden. In allen Fällen kann am Schluss noch wenigstens eine Diffusionssperrschicht ohne metallhaltige Partikel aufgetragen werden, also als doppelter
15 Schutz. Die erfindungsgemäss metallhaltige Partikel aufweisende Schutzschicht wird erst aktiv, wenn die äusserste Schicht beschädigt werden sollte, z.B. durch Kratzer, Pinholes oder andere Defekte. Die metallfreie/n Diffusionssperrschicht/en gewährleistet/gewährleisten im Zusammenwirken mit der darunterliegenden Schicht mit metallhaltigen Partikeln eine ausgezeichnete langfristige Schutzwirkung.
20
25

Nach einem weiteren erfindungsgemässen Verfahrensmerkmal wird in der organischen Schichtmatrix der Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht ein Polaritätsgradient erzeugt, indem im zeitlichen Ablauf des Verfahrens Monomere
30 mit unterschiedlicher Polarität eingeleitet und plasmapolymerisiert werden. Insbesondere können bei einem polaren Substrat vorerst polare, dann zunehmend

und gegen das Reaktionsende ausschliesslich apolare Monomere eingeleitet werden, auch ohne metallische Komponenten. Bei einem apolaren Substrat können dagegen vorerst apolare, dann zunehmend und gegen das Reaktionsende ausschliesslich polare Monomere eingeleitet werden, wiederum auch
5 ohne metallische Komponenten. Die äussere Oberfläche der Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht ist im ersten Fall hydrophob, im zweiten hydrophil.

Im Folgenden nicht speziell erwähnte Verfahrensparameter ergeben sich aus dem Stand der Technik, es wird dabei insbesondere auf die vorerwähnten WO-
10 Publikationen 96/28587, 99/39842 und 99/50472 verwiesen.

Die Herstellung von metallpartikelhaltigen Kunststoffschichten, in der Regel amorphen Kohlenwasserstoffschichten, erfolgt für den kathodischen und anodischen Schutz bevorzugt nach einer der folgenden Varianten.

15

- Die Metallpartikel werden durch Kathodenzerstäubung eines entsprechenden Targets bei gezündetem Plasma erzeugt und in die Kunststoffmatrix inkorporiert. Wie bereits erwähnt, kann dies durch reaktives RF- oder DC-Sputtern sowie durch reaktives Magnetronsputtering (RF, DC, Tieffrequenz,
20 mittlere Frequenz, gepulster DC) erfolgen, wobei RF Radiofrequenz und DC Gleichstrom bedeutet.
- Weiter können die Metallpartikel durch Verdampfen von entsprechenden Metallstücken, insbesondere mittels Bogenentladung sowie resistiver oder RF(Hochfrequenz)-Erwärmung erzeugt, vom Prozessgasstrom mitgerissen
25 und feinverteilt in die Kunststoffmatrix inkorporiert werden.
- Schliesslich kann eine metallorganische Verbindung zersetzt und unter Bildung der Kunststoffmatrix mit den feindispersen Metallpartikeln niedergeschlagen werden. Dieses Verfahren wird Plasma-MOCVD (Plasma-Metal Organic Chemical Vapour Deposition) genannt. Beispielsweise kann Eisen
30 (III) -Acetylacetonat als einziges Edukt für die Metallpartikel und die amorphe organische Schichtmatrix verwendet werden. Ein weiteres Beispiel für

eine einsetzbare metallorganische Verbindung ist $\text{Al}(\text{C}_x\text{H}_y)_4$, wobei $x, y = 1, 2, \dots, n$. Weitere Beispiele für gut geeignete metallische Komponenten von metallorganischen Verbindungen sind Cu, Ti, Ag, Au, W, Pt, Zn und Pd.

- 5 Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung besteht darin, die bezüglich der Sperrwirkung und Elastizität optimierten Schutz- und Diffusionssperrschichten von submikroner Dicke d auch bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit so zu optimieren, dass ein metallisches Substrat automatisch vor Korrosion geschützt ist. Das elektrochemische Potential der Schutz- und Diffusionssperrschicht wird so
- 10 eingestellt, dass sich der Korrosionsschutz bei Defektstellen selbstheilend ergibt. Es gibt wie bereits kurz angedeutet zwei Typen von Korrosionsschutz.
- Kathodischer Schutz. Wird das elektrochemische Potential durch entsprechende Metallpartikel in die negative Richtung verschoben, liegt das Ruhepotential tiefer als das Gleichgewichtspotential für die Metallauflösung. Eine
 - 15 Korrosion kann nicht stattfinden, weil sich das Potential im Stabilitätsgebiet des Metalls befindet. Die unedlen Metallpartikel werden selbst oxidiert, an der Schnittstelle der defekten Schutzschicht auf dem kathodisch geschützten Substrat findet eine Reduktionsreaktion statt. Die Metallpartikel werden
 - 20 zu entsprechenden Metallionen oxidiert, wobei Elektronen frei werden. An der Substratoberfläche verbinden sich zwei Protonen unter Bildung von H_2 mit zwei Elektronen. Bei einer feuchten Substratfläche unter Sauerstoffzutritt können auch Hydroxylionen gebildet werden.
- 25 Die Wasserstoffbildung könnte während der Blasenbildung problematisch werden, weil dies zu Eigenspannungen führt. Es wird jedoch nur Wasserstoff freigesetzt, wenn das Potential zu sehr tiefen Werten verschoben wird. Die Wahl der Metallpartikel ist deshalb von grösster Bedeutung, das erforderliche Potential kann an die richtige Stelle gebracht und die
- 30 Eigenauflösung des unedlen Metalles kann langsam ablaufen. So rostet beispielsweise das Eisen beim Kontaktieren mit Zink nicht mehr, weil sich

Zink langsam auflöst. In einem Schutzlack werden deshalb Zinkstaubpigmente verwendet.

- Anodischer Schutz. Passivierbare Metalle wie Aluminium bilden bei höheren
5 Potentialen stabile und gut schützende Oxidfilme. Der Kontakt mit einem edleren Metall, beispielsweise Platin, führt das Potential in den Bereich der stabilen Passivität. Der Passivfilm könnte sich sonst unter diesen Bedingungen gar nicht spontan bilden.
- 10 Die edleren Metallpartikel wirken als Kathode und die Reduktionsreaktion läuft auf der Oberfläche der Metallpartikel ab, wobei sich diese selbst nicht ändern.

- Das Verfahren ist nicht auf die Inkorporierung eines einzigen speziellen Metalls, einer Legierung, eines Metallkarbids oder Metalloxids in die Kunststoffmatrix zur Bildung einer Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht beschränkt,
15 es können auch gleichzeitig Partikel aus mehreren reinen Metallen und/oder anderen metallhaltigen Komponenten in die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht inkorporiert werden. Dies erfolgt vorteilhaft durch den Einsatz eines
- 20 Targets mit verschiedenen Metallsegmenten, wobei auch mehrere Kathodenzerstäuber eingesetzt werden können. Der Sputterprozess kann durch Anordnung eines Magnetfeldes in balancierter oder nicht balancierter Ausführungsform betrieben werden.
- 25 Schliesslich kann das Substrat mit einem eingeschalteten Bias (DC, 10 kHz bis 100 MHz) arbeiten sowie erwärmt oder gekühlt werden.

- Nach allen Varianten und weiterbildenden Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens ist das Abscheiden von Metallpartikeln mit einer Plasmapolymerisation von Monomeren überlagert.
- 30

Je nach Substrat bietet die vorliegende Erfindung wenigstens einen der nachfolgenden Vorteile:

- Korrosionsschutz
- 5 - Mechanische Eigenschaften: Gute Haftung, Kratzschutz
- Chemische Eigenschaften: Inert, hydrophob oder hydrophil
- Optische Eigenschaften: UV-Absorption, Farbe, Brechungsindex
- Tribologische Eigenschaften: Verschleisschutz, niedriger Reibungskoeffizient
- 10 - Über weiten Bereich variierbare elektrische Eigenschaften: 10^{-4} bis 10^{16} Ohm/cm, Antistatic- und Antismog-Effekt
- Gute Wärmeleitfähigkeit

Dank der durch gezielte Prozessführung in ihren Eigenschaften über einen weiten Bereich veränderbaren Schutz- und Diffusionssperrschichten haben diese ein weites Anwendungsfeld. Von wesentlicher Bedeutung ist der Korrosionsschutz für Metalle, wie Silber, Aluminium, Stahl, Kupfer usw., durch kathodischen oder anodischen Schutz mit dem Metallpartikel entsprechenden elektrochemischen Potential. Konkret sind dies beispielsweise Ag-Leiterbahnen, Al-Reflektoren, Al- oder Messingbänder. Eine weitere wesentliche Verwendung sind elektrisch leitende und optisch attraktive flexible Diffusionsbarrieren für Kunststoffsubstrate, insbesondere für Verpackungen aus Kunststoffen, wobei dank der einstellbaren elektrischen Leitfähigkeit der Schutz- und/oder Diffusionssperrschichten auch ein Antistatikeffekt erzielt, d.h. eine elektrostatische Aufladung des Kunststoffs verhindert, weiter gegen UV-Strahlen Schutz verliehen und eine attraktive Farbgebung erreicht werden kann.

Neben allen üblichen und naheliegenden Anwendungen des erfindungsgemässen Verfahrens können auch Fasern, insbesondere Textil-, Glas-, Keramik- und Metallfasern, Whiskers und Drähte elektrisch leitend beschichtet werden.

In Tabelle 1 sind die Eigenschaften von metallocdotierten, plasmapolymerisierten Schutz- und Diffusionssperrschichten auf einer 12 µm dicken transparenten PET-Folie als Proben 1 bis 10 aufgelistet. Die Schichten sind hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Diffusionssperre geprüft, insbesondere bezüglich der Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit (OXTR bzw. WVTR). Alle notwendigen Aufgaben ergeben sich aus der nachfolgenden Tabelle 1 (Seite 17) selbst oder aus ihrer Legende.

Ausführungsbeispiele

10 Durch reaktives, gepulstes DC-Magnetron-Sputtern, überlagert mit einer gasphaseninduzierten Plasmapolymerisation in einer Hochvakuumkammer, werden amorphe Kohlenwasserstoffschichten mit feindispers eingelagerten Silberpartikeln, welche die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht bilden, abgeschieden. Dabei werden folgende Parameter eingesetzt:

15

- | | |
|------------------------------|---|
| - Target: | Silber (Durchmesser 200 mm) |
| - Target Leistung: | 100 bis 600 W |
| - Distanz Target- Substrat: | variierbar, meistens 100 mm |
| - Reaktive Gase: | Acetylen, Methan oder Gemische davon |
| 20 - Gasflüsse: | Argon: 20 cm ³ /min, Acetylen (C ₂ H ₂):
1 bis 50 cm ³ /min |
| - Prozessdruck: | 10 ⁻³ bis 10 ⁻¹ mbar |
| - Substrat Material: | Folien aus Al, Ag, Cu oder Stahl |
| - Substrat Potential (Bias): | 0 bis -600V |
| 25 - Substrat Temperatur: | 20°C bis 300°C |

Weitere Ausführungsbeispiele, welche auch Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen sind, werden in der Zeichnung dargestellt. Es zeigen schematisch:

- 30 - Fig. 1 einen Schnitt durch eine Schutz- und Diffusionssperrschicht,

- Fig. 2 eine Variante von Fig. 1,
- Fig. 3 eine Draufsicht auf blanke und beschichtete Al-Folien,
- Fig. 4 einen Schnitt gemäss Fig. 1 mit zwei zusätzlichen Oberflächenschichten,
- 5 - Fig. 5 eine Variante gemäss Fig. 1 mit einem Gradienten der metallhaltigen Partikel,
- Fig. 6 eine Variante gemäss Fig. 1 mit einer elektrisch leitenden Schutz- und Diffusionssperrschicht,
- Fig. 7 ein Tiefenprofil einer Schutz- und Diffusionssperrschicht, und
- 10 - Fig. 8 eine Variante gemäss Fig. 7.

Eine gemäss vorliegendem Ausführungsbeispiel hergestellte Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht 16 ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Eine amorphe, dreidimensional vernetzte Kohlenwasserstoffmatrix 10 mit der Oberfläche 11

15 enthält metallhaltige Partikel 12, die Matrix wird auf ein Substrat 14 aufgetragen. Die Kohlenwasserstoffmatrix 10 mit den metallhaltigen Partikeln 12 bildet die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht 16, welche fest auf dem Substrat 14 haftet und dieses chemisch, mechanisch und/oder optisch schützt. Im vor-

20 liegenden Fall hat die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht eine Dicke d von 20 nm und ist auf eine Substratfolie 14 von 12 μm aufgetragen. Je nach Metall bestehen die wenige Nanometer grossen Partikel 12 aus polymer- oder diamantartig an die Kohlenwasserstoffmatrix gebundenem Metall, einem Interface aus Metallkarbid, Metalloxid, Metallkarbid-, Metalloxidkristalliten oder Kombinationen daraus. Die metallhaltigen Partikel 12 können auch als ent-

25 sprechende Clusters ausgebildet sein.

In Fig. 2 ist zwischen der Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht 12 und dem Substrat 18 eine metallische Zwischenschicht 18 aufgetragen.

30 Fig. 3a zeigt eine blanke Aluminiumfolie 20, welche während einem 10 Tage dauernden Korrosionstest mit einer NaCl-Lösung besprüht worden ist. Die

Al_2O_3 -Schicht ist durchfurcht, durchlöchert und blättert teilweise ab.

Die in Fig. 3b dargestellte, mit einer plasmapolymersierten, 80 nm dicken reinen Kohlenwasserstoffschicht 22 geschützte Aluminiumfolie 20 übersteht die zehntägige Salzlösungsbesprühung wesentlich besser. An mehreren Stellen werden jedoch „Pinholes“ auf, als defekte Korrosionsherde 24 gut erkennbar.

Die gemäss Fig. 3c mit einer erfindungsgemässen organischen Schichtmatrix 10 mit nicht sichtbaren Metallpartikeln aus Silber auf einer Aluminiumfolie übersteht die zehntägige Salzlösungsbesprühung makellos, es sind keine Korrosionsherde erkennbar.

Fig. 4 entspricht in verkleinertem Massstab im wesentlichen Fig. 1 und hat zwei auf die organische Schichtmatrix 10 mit den regelmässig eingebrachten metallhaltigen Partikeln 12 aufgebrachte Schichten 26,28 ohne Metallanteil. Eine erste Diffusionssperrschicht 26 ist elektrisch nicht leitend und apolar ausgebildet, eine zweite Diffusionssperrschicht 28, welche die Oberfläche bildet, ist polar ausgebildet.

Nach weiteren, nicht dargestellten Varianten kann

- die erste Diffusionssperrschicht 26 polar, die zweite Schicht 28 apolar ausgebildet, oder
- nur die erste oder zweite Schicht 26,28 aufgebracht sein.

Die Diffusionssperrschichten 26,28 schützen einzeln oder gemeinsam die organische Schichtmatrix 10 mit den metallhaltigen Partikeln 12 vor mechanischen und/oder chemischen Einwirkungen. Falls eine oder beide der Schichten 26,28 verletzt werden, tritt die volle Wirkung der organischen Schichtmatrix 10 mit den metallhaltigen Partikeln 12 ein.

Die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht 16 umfasst also immer eine organische Schichtmatrix 10 mit metallhaltigen Partikeln 12 und wahlweise eine oder zwei weitere Diffusionssperrschichten 26,28 ohne Metallanteil, welche
5 letztere die Oberfläche bilden.

Fig. 5 zeigt eine auf einem Substrat 14 abgeschiedene organische Schichtmatrix 10, in welcher die metallhaltigen Partikel 12 nicht wie in Fig. 4 homogen, sondern mit einem Gradienten abgeschiedenen Partikeln. In Richtung der
10 Oberfläche nimmt der Anteil von metallhaltigen Partikeln rasch ab und kann zu Null werden.

Es können auch gleichzeitig mit zwei verschiedenen Verfahren metallhaltige Partikel 12 in die organische Schichtmatrix abgeschieden werden. Homogen
15 feinverteilte Metallpartikel 12 werden mit Plasma-MOCVD, der chemischen Abscheidung aus der Gasphase mit Verwendung von metallorganischen Komponenten hergestellt, beispielsweise Ag, Au, Zn, Pt, Al, Pd und/oder Fe. Die so hergestellten feinkörnigen Partikel 12 können identisch oder verschieden sein. Wesentlich ist, dass die Partikelgrösse im Nanometerbereich liegt. Selbstver-
20 ständlich können auch nach der Ausführungsform von Fig. 5 weitere elektrisch nicht leitende Schichten gemäss Fig. 3 oder 4 zusätzlich aufgebracht werden.

Eine weitere Variante gemäss Fig. 6 umfasst eine auf ein Substrat 14 aufgebraachte organische Schichtmatrix 10 mit regelmässig verteilten metallhaltigen
25 Partikeln 12. Die hier wie in den übrigen Ausführungsbeispielen zweckmässig amorph ausgebildete Kohlenwasserstoffmatrix besteht beispielsweise aus Polypyrol, Polyanilin, Polythiophen oder Polyacetylen, jeweils mit Iod 30 dotiert ist sie elektrisch leitfähig, weil sich organische Plasmapolymere als Matrix pseudo-metallisch verhalten.

30

Als speziell interessant hat sich die Abscheidung von Metallpartikeln aus me-

tallorganischen Verbindungen mittels eines Plasmas erwiesen. Besonderes Augenmerk wird auf die nicht toxischen Metalle Au, Ag, Pd und W gerichtet. Pt weist ein beträchtliches ökotoxisches Potenzial auf, dies insbesondere mit Blick auf Aluminiumoxidkatalysatoren.

5

Für die Abscheidung von Metallen aus metallorganischen Verbindungen mittels eines Plasmas bestehen noch mehrere weitere Verfahren, die hier jedoch lediglich stichwortartig aufgeführt werden können:

- 10 - Thermische Evaporation
- Ionenbeschichtung
- ARE, aktivierte reaktive Verdampfung
- Kathodischer Vakuumbogen
- Laser CVD
- 15 - Laserphotolyse

In Fig. 7 ist das Tiefenprofil für Probe 6 in Tabelle 1 aufgezeichnet, wobei auf der Abszisse die Schichttiefe in Nanometern, auf der Ordinate die chemische Zusammensetzung in Atomprozent aufgetragen ist. Die gemäss Tabelle 1 94 nm dicke Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht 16 enthält insgesamt 4,4 at% Gold in der Kohlenwasserstoffmatrix 10. Im Tiefenprofil ist zu sehen, dass die auf einen Si-Wafer abgeschiedene Schicht an der Oberfläche weniger Gold enthält als an der Grenzfläche zum Substrat 14. In etwa 60 nm Schichttiefe steigt der Konzentrationsgradient von Gold zur Grenzfläche hin kontinuierlich und deutlich sichtbar an. Gleichzeitig sinkt der Wasserstoffgehalt und bei etwa 90 nm Schichttiefe auch der Kohlenstoffgehalt. Der Konzentrationsanstieg von Silizium korreliert mit der Abnahme von Kohlenstoff und ist, im Unterschied zum Gold nicht „ausgeschmiert“. Der Wasserstoff ist einige Nanometer in das Silizium hineinmigriert, was ebenfalls deutlich erkennbar ist.

30

Das Tiefenprofil von Probe 6 zeigt, dass das Schichtmetall in der ganzen

Schicht verteilt sein kann und mit Konzentrationsgradienten zur Grenzphase hin deutlich ansteigen kann. Die Abscheidung erfolgte durch DC-Sputtern mit dem Substrat auf Erde.

- 5 Fig. 8 zeigt ein äquivalentes Tiefenprofil für Probe 8 gemäss Tabelle 1. Bei dieser Probe wird in der 51nm dicken Schicht eine Silberkonzentration von insgesamt 0,02 at% nachgewiesen. In den obersten 10 nm ändert das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff, was auf eine nachträgliche Oberflächenreaktion schliessen lässt.

10

Im Gegensatz zu Probe 6 steigt bei der Probe 8 an der Grenzfläche die Konzentration von Silber scharf an, insgesamt 2,1 at% Ag, und sinkt bei zunehmender Konzentration von Silizium ebenso steil wieder. Der grösste Teil von Silber wird in den 10 nm an der Grenzphase gefunden. Wasserstoff ist wieder

- 15 derum in die obersten Nanometer des Silizium-Wafers hineinmigriert.

Probe 8 zeigt, dass das Schichtmetall auch nur ausgeprägt an der Grenzfläche vorliegen kann. Die Abscheidung erfolgte durch DC-Sputtern mit dem Substrat auf Bias.

20

Damit die metallhaltige Schicht überhaupt elektrochemisch aktiv sein kann, müssen die metallhaltigen Partikel mindestens lokal in Kontakt mit dem Substrat, hier Silizium, sein. Dies wird in den beiden Tiefenprofilen aufgezeigt.

Eigenschaften von Metall-dotierten plasmapolymerisierten Schutzschichten

Probe	Typ	Leistung [Watt]	OXTR ^a 0%	OXTR ^b 85%	WVTR ^c 90%	Dicke [nm]	Rissdehnung ^d [%]	El. Widerstand [$\mu\text{Ohm/cm}$]	Farbe ^e visuell	Dichte ^f [g/cm ³]	Chem. Zusammensetzung [at.%] ^f		
1	Ti-DC	200	4.1	3.0	1.2	139	3.1	-	gelbraun +	1.60	C	H	Au
2	Au-DC	100	0.9	0.8	0.4	54.0	3.1	1.3 10 ¹¹	gräulich+	1.75	75.0	25.0	<0.1
3	Au-DC	200	0.9	0.7	0.3	108.9	2.0	-	graugelb+	1.51	75.1	24.9	<0.1
4	Ag-DC	100	1.8	-	-	46	1.8	-	-	-	78.4	21.6	<0.1
5	Ag-DC	200	117	-	-	-	4.1	-	violet ++	-	67.6	32.4	<0.1
6	Au-DC	400	44	-	-	94	4.0	-	braun +++	-	64.5	29.6	5.7
7	Au-DC	200	123	-	-	59	3.6	>2.7 10 ⁹	-	-	65.5	30.1	4.4
8	Ag-DC	200	70	-	-	51	4.0	1.2 10 ⁷	-	-	65.7	34.2	0.1
9	Ag-RF	400	119	-	-	258	n.m.	13.2	metallisch ++	-	61.9	35.9	2.1
10	Ag-RF	400	141	-	-	331	n.m.	28.9	metallisch +++	-	42.9	13.3	43.8
											51.0	14.8	34.2

Legende:

- a: Sauerstoff - Durchlässigkeit [ccm/(m²·d·bar)]: ASTM D 3985-95 bei 0% rel. Feuchtigkeit und 23°C der beschichteten 12 μm PET-Folie
b: Sauerstoff - Durchlässigkeit [ccm/(m²·d·bar)]: ASTM D 3985-85 bei 85% rel. Feuchtigkeit und 23°C der beschichteten 12 μm PET-Folie
c: Wasserdampf-Durchlässigkeit [g/m²·d]: ASTM F1249-90 Standard Test Method bei 90% rel. Feuchtigkeit und 23°C (American Society for Testing and Materials, 1997)
d: Rissdehnung in [%]: Mikroriss-Bildung bei einer beschichteten 12 μm PET-Folie
e: Farbintensität: + = hell, ++ = mittel, +++ = dunkel
f: Dichte und chemische Zusammensetzung gemessen mit RBS (Rutherford Backscattering) und/oder ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

DC: Gleichstrom

RF: Hochfrequenzstrom

Patentansprüche

1. Chemische, mechanische und/oder optische Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) auf einem Metall- oder Kunststoffsubstrat (14), welche Schicht aus einer organischen Schichtmatrix (10) mit dispergierten metallhaltigen Partikeln (12) besteht, wobei diese Schicht (16) ausgehend von wenigstens einem, auch substituierten Kohlenwasserstoff und einer metallhaltigen Komponente plasmapolymerisiert ist,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) in submikroner Dicke (d) mit feindispers inkorporierten metallhaltigen Partikeln (12) einer unterhalb 50% der Schichtdicke (d) liegenden Korngrösse vorliegt.

2. Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngrösse der metallhaltigen Partikel (12) unterhalb 20%, vorzugsweise unterhalb 10% der Schichtdicke (d) liegt.
3. Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass für einen kathodischen Korrosionsschutz metallhaltige Partikel (12) inkorporiert sind, welche unedler als das im Substrat (14) vorliegende Metall sind.
4. Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass für einen anodischen Korrosionsschutz metallhaltige Partikel (12) inkorporiert sind, welche edler als das im Substrat (14) vorliegende Metall sind.
5. Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem zu beschichtenden Metall-

substrat (14) vorerst eine rein metallische Zwischenschicht (18), auf dieser die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) abgeschieden ist, und/oder auf dieser metallhaltige Partikel (12) enthaltenden Schicht (16) wenigstens eine weitere organische Diffusionssperrschicht (26,28) ohne Metallanteil aufgebracht ist.

6. Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der metallhaltigen Partikel mit zunehmender Dicke kontinuierlich niedriger oder höher ist, vorzugsweise mit kontinuierlicher Abnahme der metallhaltigen Partikel (12) in Richtung der Oberfläche (11) bis auf Null.
7. Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass über die Dicke (d) von deren organischen Schichtmatrix (10) ein Polaritätsgradient besteht, vorzugsweise ein kontinuierlicher.
8. Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Partikel (12) aus verschiedenen Metallen und/oder metallhaltigen Komponenten inkorporiert sind.
9. Verfahren zum Auftragen einer chemischen, mechanischen und/oder optischen Schutz- und/oder Diffusionsschicht (16) aus einer organischen Schichtmatrix (10) mit dispergierten metallhaltigen Partikeln (12) auf ein Metall- oder Kunststoffsubstrat (14) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die organische Schichtmatrix (10) durch Plasmapolymerisation aus einem Prozessgas mit wenigstens einem, auch substituierten Kohlenwasserstoff, einer metallhaltigen Komponente und/oder einem anorganischen Gas in einem evakuierbaren Reaktor abgeschieden wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

während des Reaktionsablaufs organische Monomere und unterschiedliche metallhaltige Komponenten in gleichbleibender oder unterschiedlicher Konzentration in den Reaktor eingeleitet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass vorerst polare, dann zunehmend und gegen das Reaktionsende ausschliesslich apolare Monomere oder vorerst apolare, dann zunehmend und gegen das Reaktionsende ausschliesslich polare Monomere eingeleitet werden, vorzugsweise jeweils kontinuierlich ändernd.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallpartikel (12) durch Kathodenzerstäubung eines Targets aus dem betreffenden Metall bei gezündetem Plasma erzeugt und fein verteilt in die organische Schichtmatrix (10) inkorporiert werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallpartikel (12) durch Verdampfen von entsprechenden Metallstücken, insbesondere mittels Bogenentladung, sowie resistiver oder RF-Erwärmung, erzeugt, vom Prozessgasstrom mitgerissen und fein verteilt in die organische Schichtmatrix (10) inkorporiert werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine metallorganische Verbindung zersetzt und unter Bildung der organischen Schichtmatrix (10) mit den feindispersen Metallpartikeln (12) niedergeschlagen wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig Partikel (12) aus mehreren Metallen in die Schutz- und/oder Diffusionssperrschicht (16) inkorporiert werden, insbesondere durch den Einsatz eines Targets mit verschiedenen Metallsegmenten

und/oder von mehreren Kathodenzerstäubern und/oder dem Einleiten einer metallorganischen Verbindung mit verschiedenen metallischen Komponenten.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (14) beim Schichtaufbau mit einem eingeschalteten Bias arbeitet, allenfalls auch erwärmt oder gekühlt wird, wobei DC oder AC mit 10 kHz bis 100 MHz vorgegeben werden.
16. Verwendung der Schutz- und/oder Diffusionsschicht (16) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, für eine Korrosionsschutzschicht von metallischen Substraten (14).
17. Verwendung einer Schutz- und/oder Diffusionsschicht (16) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als flexible Diffusionsbarriere mit einstellbarer elektrischer Leitfähigkeit für Kunststoffsubstrate, insbesondere für Kunststoffverpackungen.
18. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 9 bis 15 zur elektrisch leitenden Beschichtung von Fasern, insbesondere Textil-, Glas, Keramik- und Metallfasern, Whiskers und Drähten.

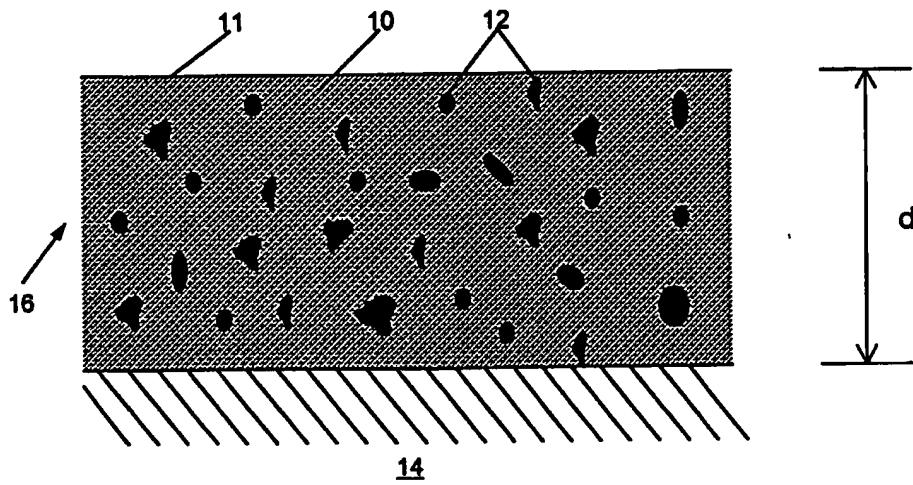


Fig. 1

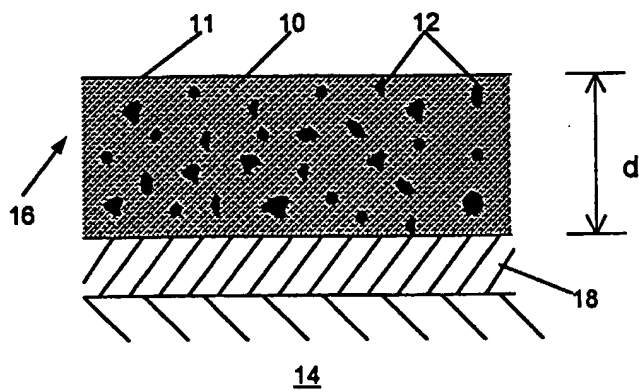


Fig. 2

Best Available Copy

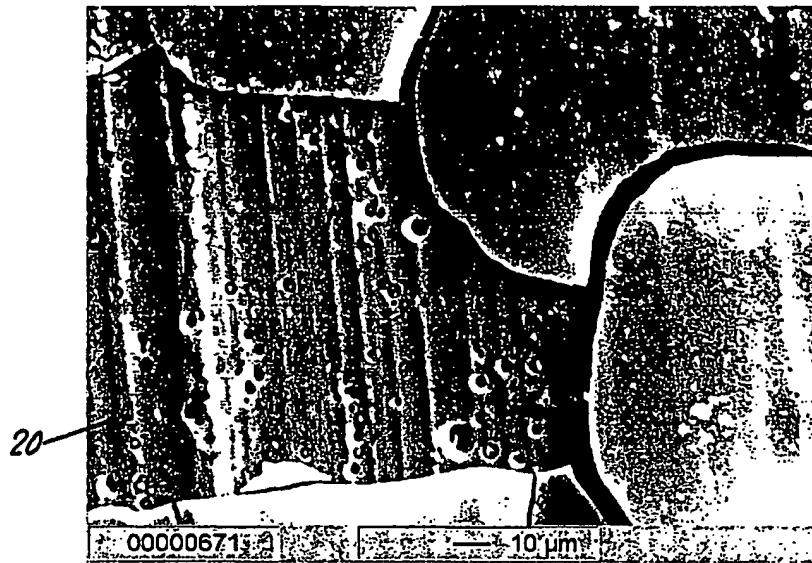


Fig. 3a



Fig. 3b

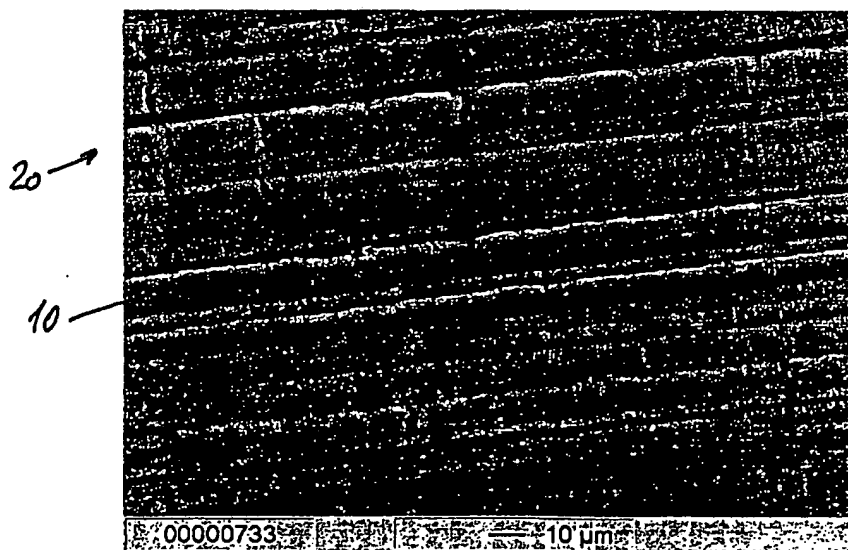


Fig. 3c

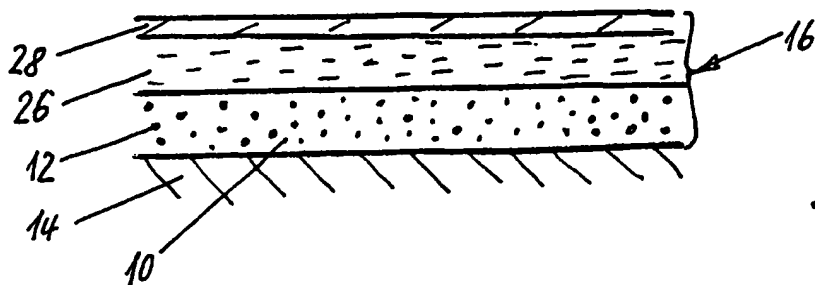


Fig. 4

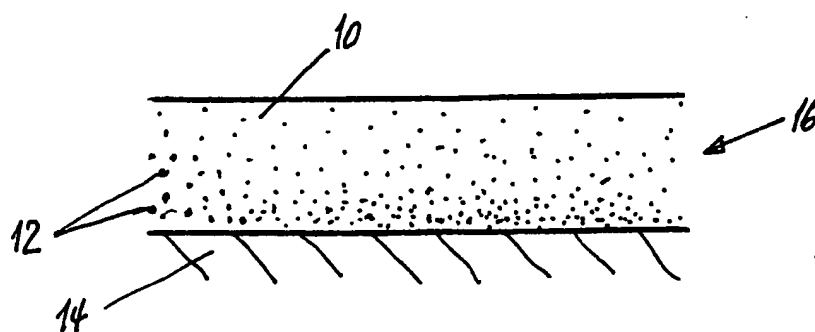


Fig. 5

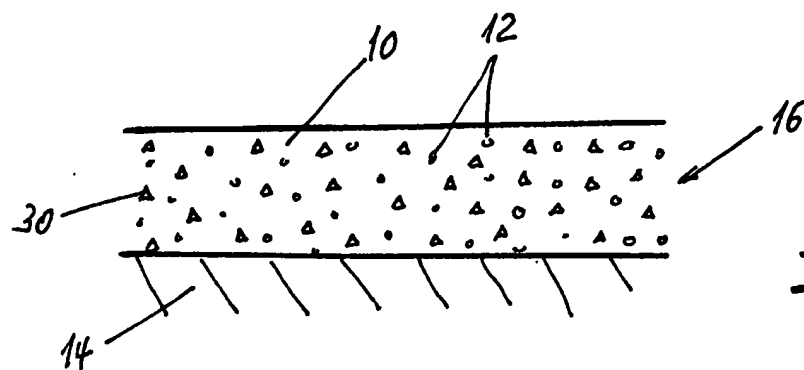


Fig. 6

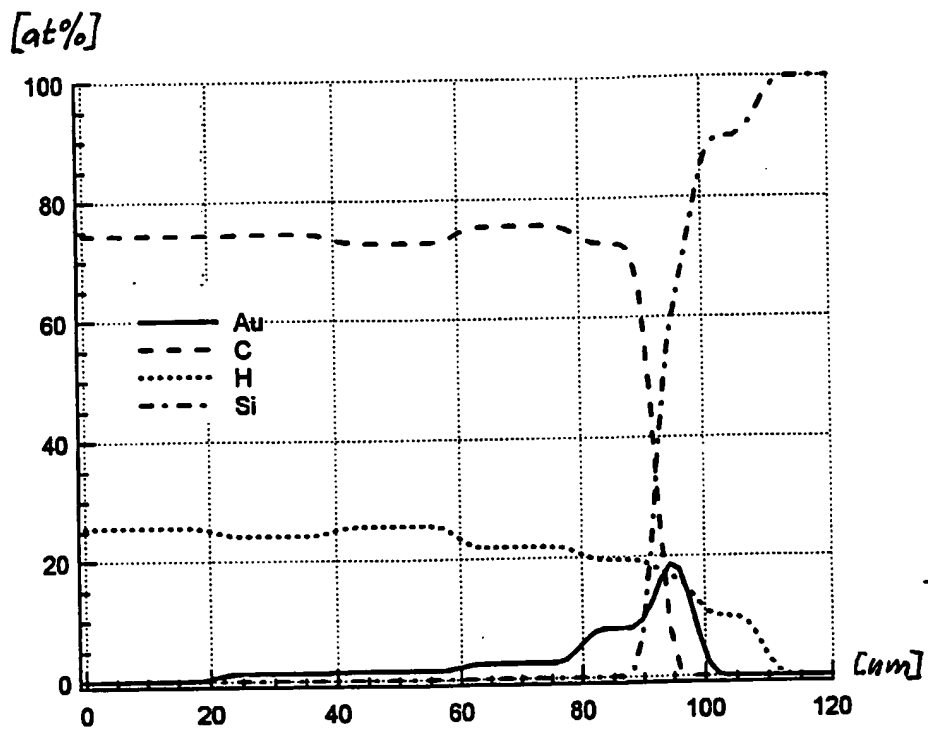


Fig. 7

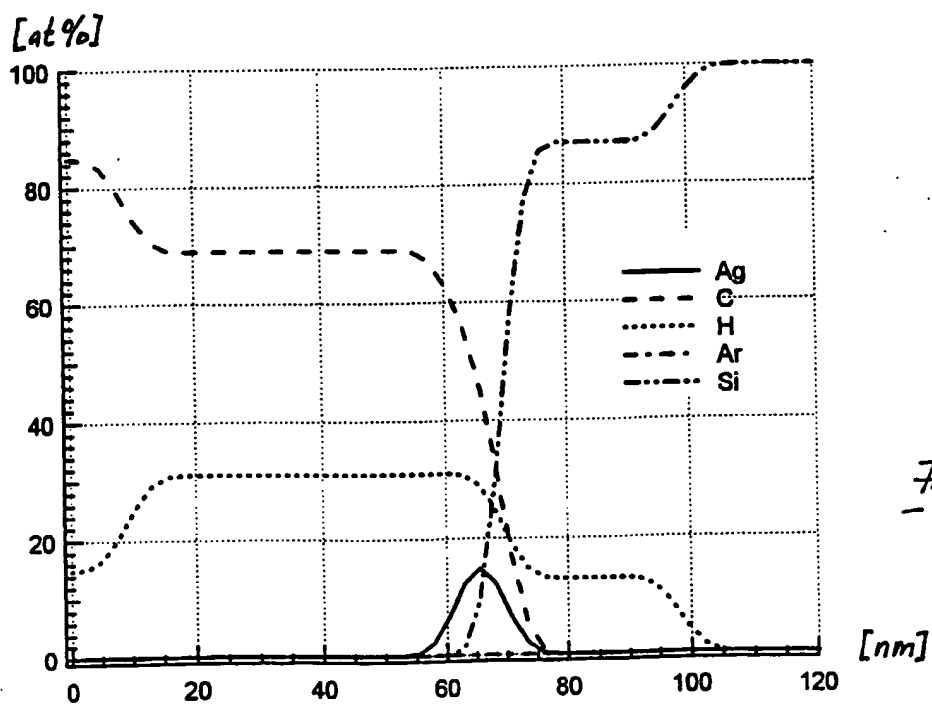


Fig. 8